

ACTIVATED CARBON HAVING FORM OF SPHERICAL FIBER LUMP AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP3199426
Publication date: 1991-08-30
Inventor(s): MIYOSHI FUMIHIRO; others: 04
Applicant(s): KAWASAKI STEEL CORP
Requested Patent: ☐ JP3199426
Application Number: JP19890336460 19891227
Priority Number(s):
IPC Classification: D01F9/12; C01B31/08; D01F9/14; D01F9/145
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject product having excellent adsorbing power, adsorbing rate, etc., and easily reusable after regeneration by spheroidizing a pitch fiber having a double structure comprising a surface part exhibiting optical isotropy and an inner part exhibiting optical anisotropy and successively infusibilizing and activating the spherical fiber.

CONSTITUTION: A chopped pitch fiber having a double structure comprising a surface layer part exhibiting optical isotropy and an inner part exhibiting optical anisotropy is introduced e.g. into a cylindrical vessel containing gyrating gas stream and is gyrated together with the gas stream to effect the spheroidization of the fiber. The spheroidized fiber is infusibilized in an oxidizing atmosphere and activated to obtain the objective product composed of plural activated carbon fibers having the above double structure and entangled with each other in closely placed state. The above pitch fiber having the double structure can be produced by mixing 100 pts.wt. of an optically isotropic pitch with 60-300 pts.wt. of an optically anisotropic pitch and melt-spinning the mixture.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-199426

⑤ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月30日

D 01 F 9/12
C 01 B 31/08
D 01 F 9/14

5 0 1

Z

7199-4L

6345-4G

7199-4L※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 球状繊維塊活性炭およびその製造方法

⑮ 特 願 平1-336460

⑯ 出 願 平1(1989)12月27日

⑰ 発 明 者 三 好 史 洋 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑰ 発 明 者 大 杉 幸 広 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑰ 発 明 者 花 谷 誠 二 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑰ 発 明 者 中 井 進 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑰ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑰ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 球状繊維塊活性炭およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 複数本の活性炭素繊維が互いに接近し絡み合っており、該活性炭素繊維の表層部が光学的等方性を示し、内部が光学的異方性を示す二重構造となっていることを特徴とする球状繊維塊活性炭。

2. 繊維の表層部が光学的等方性を示し、内部が光学的異方性を示す二重構造のビッチ繊維を球状化した後、酸化性雰囲気中で不融化するか、又は酸化性雰囲気中で不融化した後球状化し、しかる後賦活化処理することを特徴とする請求項1記載の球状繊維塊活性炭の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、吸着脱離能力および広い表面積を活かして、幅広い産業分野で利用されている活性炭

に関する。さらに、詳しくは、公害防止および環境浄化、食品工業、石油工業等に用いられ高度処理に不可欠な高機能性活性炭素繊維に関する。

(従来の技術)

活性炭は、無数の微細孔を有し、単位重量当りの外表面積が大きく、気相、液相中で種々の分子を吸着保持し、また脱離させることができる。従って、従来より活性炭はこの吸着能力を活かして種々の分子の分離剤、除去剤、吸着剤、分解剤、触媒、触媒担体等として用いられている。

活性炭は、その形態から、一般に粒径が149μm以下の粉末活性炭と、粒径が1mm~3mm程度の粒状活性炭と、無定形の活性炭素繊維とに大別される。

粉末活性炭は、粒状活性炭に比べて、単位重量当りの外表面積が大きく、吸着速度が速いという利点があるが、粒径が149μm以下と小さいために、飛び易く、概して取り扱いが困難で、粉塵爆発の危険性もある。また、固定層で使用するときに通気抵抗が大きいことから、気相中での使用は困

雑であり、処理液と適当量の活性炭とを混合した後、透過する接触回分法で利用され、液相中での種々の分子の分離剤、除去剤、吸着剤、分解剤、回収剤、触媒担体としてしか用いられないという欠点を有している。従って、仮に、気相中で、有害物質の種々の分子の吸着効果を得ようとすれば、処理量の減少、いわゆる吸着効率の低下を招くことになる。

粒状活性炭は、粉末活性炭に比べて取り扱い易く、飛散し難く、粉塵爆発の危険性もなく、また固定層で使用するときは通気抵抗が小さいことから、気相中でも液相中でも利用でき、また再生使用ができるという利点を有するが、その一方で、粉碎、粉化され易く、単位重量当りの外表面積が小さく、吸着速度、脱着速度が遅いという欠点を有する。従って、仮に、精製しようとするガスまたは液を粒状活性炭層に流し、低濃度の有害物質の種々の分子を十分に吸着除去しようとするれば、大容積の粒状活性炭層を必要とし、処理量の減少、いわゆる吸着効率の低下を招く結果となる。

-132629号公報などの不織布の製造方法に見られるように、高密度が低い状態で賦活化処理され、製造されており、さらには、製品の形態も、フェルト、マット、ペーパーと、高密度の低いものばかりであった。また、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維（特開昭63-53294号公報等）でも、セルロース系活性炭素繊維（特開昭51-19818号公報等）のシート状集合体の賦活化においても、高密度の低い状態で賦活化するため、賦活化処理炉の容積がどうしても大きくなり、生産性が悪かった。

このようにして製造された活性炭素繊維は、繊維であるため、繊維集合体としては強度が弱く、作業性が悪く、取り扱い難く、飛散し易く、形状維持特性が悪く、空隙率が高く、充填密度が低いという欠点のために、空隙率、充填密度の再現性が悪いという問題がある。従って、仮に、精製しようとするガスまたは液を活性炭素繊維充填層に流し、低濃度の有害物質の種々の分子を吸着除去しようとするれば、大容積の活性炭素繊維充填層を

活性炭素繊維は、一般に、炭素繊維をガス賦活または薬品賦活することで製造される繊維状の活性炭で、繊維一本一本の単位重量当りの外表面積が大きく、吸着脱着速度が速いという利点がある。

活性炭素繊維の製造方法は、ポリアクリロニトリル系繊維を原料とするもの、フェノール樹脂繊維を原料とするもの、セルロース系繊維を原料とするもの、およびピッチ系繊維を原料とするものなどがある。

従来よりピッチ系活性炭素繊維は、特開昭61-132629号公報、特開昭62-27315号公報などに見られるように、光学的に等方性のピッチ繊維、一種類を原料として紡糸、不融化、炭化賦活化処理することにより製造されている。

また、ポリアクリロニトリル系炭素繊維では、特公昭63-53294号公報などにみられるように、ポリアクリロニトリル繊維、一種類を原料として製造されている。

（発明が解決しようとする課題）

従来より、ピッチ系活性炭素繊維は、特開昭61

必要とし、経済的でなく、処理量の減少、いわゆる吸着効率の低下を招く結果となる。また、精製しようとするガスまたは液を、活性炭素繊維を綿状にした充填層に流し有害物質の種々の分子の吸着除去を行おうとすると、綿状にした繊維体は形状維持特性が悪く、ばらけ飛散し、摩耗、破碎ロス、形状変化を引き起こし、同じく吸着除去率の低下、処理量の減少、いわゆる吸着効率の低下を招くことになる。更に、仮に、形状維持特性を改善する目的で、織物、不織布（フェルト、マット、ペーパー）状の活性炭素繊維を製造するには、高密度が低いため、製造装置が大きくなり、製造コストが高くなるという問題がある。

そこで、本発明の目的は、従来活性炭、すなわち粉末活性炭、粒状活性炭、および活性炭素繊維の欠点を解消し、吸着能力が高く、吸脱着速度が速く、強度が高く、ハンドリング性が良好で、形状維持特性が良く、かつ再生使用が用意な高機能の活性炭素繊維集合体およびその製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光学的等方性ピッチに、光学的異方性ピッチを熔融混合して紡糸用ピッチ、すなわちブリカーサーピッチとし、これを熔融紡糸した後、不融化处理および炭化賦活化処理することにより、高比表面積でかつ高強度の活性炭素繊維の製造ができることを見出し、さらに、この繊維集合体を球状にすることにより、吸着能力が高く、吸脱着速度が速く、特に、ハンドリング性が良好で形状維持特性が良く、かつ再生使用が容易となることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、複数本の活性炭素繊維が互いに接近し絡み合っており、該活性炭素繊維の表層部が光学的等方性を示し、内部が光学的異方性を示す二重構造となっていることを特徴とする球状繊維塊活性炭に関するものである。

また、本発明は、かかる球状繊維塊活性炭を、繊維の表層部が光学的等方性を示し、内部が光学的異方性を示す二重構造のピッチ繊維を球状化し

た後酸化性雰囲気中で不融化するか、又は酸化性雰囲気中で不融化した後球状化し、しかる後賦活化処理することにより製造する方法に関するものである。

上記繊維状活性炭の繊維径は、好ましくは、 $3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。 $3\mu\text{m}$ 未満のものは引っ張り強度が弱く繊維塊の形状維持が難しく、また再生歩留まりも悪くなり、一方 $50\mu\text{m}$ を越えると単位重量当りの外表面積が小さく、十分な吸着能力と吸脱着速度を得ることが難しく、活性炭素繊維として好ましいものではなくなるからである。

また、本発明の球状繊維塊活性炭の見かけ密度は 0.01 g/cm^3 以上、好ましくは 0.03 g/cm^3 以上、更に好ましくは 0.05 g/cm^3 以上である。

本発明の球状繊維塊活性炭は、繊維強度の強い活性炭素繊維から構成される。

次に、本発明の球状繊維塊活性炭の製造方法について具体的に説明する。

ピッチを原料とする場合は、先ず石油系あるいは石炭系ピッチから熱処理等の処理により、200

で以上の高軟化点を有する実質的に光学的等方性のピッチ、いわゆる汎用炭素繊維用ブリカーサーピッチと、光学的異方性のピッチ、いわゆる高性能炭素繊維用ブリカーサーピッチを得る。次いで、これらのブリカーサーピッチを所定の混合割合で熔融混合し、紡糸用ピッチとする。前記混合割合は、光学的等方性ピッチ100重量部に対して光学的異方性ピッチ50重量部から500重量部の割合で混合する。好ましくは、光学的異方性ピッチ60重量部から300重量部の割合で混合する。光学的異方性ピッチを60重量部より少なく混合すると、光学的異方性相が繊維軸に沿って中心部に連続的に配列し難い。一方、光学的異方性ピッチを300重量部より多く混合すると、光学的異方性相が繊維表面に露出し易く、二重構造の繊維を得ることは困難となる。

その後、熔融紡糸して、所望の長さに切断し、チョップ状にする。かかるピッチの熔融紡糸は、公知の方法により行なうことができる。得られたチョップ状の繊維断面の組織構造は、表層部と内

部との構造の異なる二重構造の繊維となり、すなわち表層部は光学的等方性で内部は光学的異方性となる。

前記光学的等方性ピッチとしては、ベンゼン不溶分を40重量%以上含有するピッチを用いるのが好ましい。ベンゼン不溶分が40重量%よりも低いと、不融化が容易ではなくなるからである。

一方、前記光学的異方性ピッチとしては、光学的異方性分率が50容量%以上含有するピッチをもちいるのが好ましい。光学的異方性分率が50容量%より低いと、繊維強度の発現に寄与できなくなるからである。

本発明においては、添加、熔融、混合されたブリカーサーピッチは光学的異方性相を40～80容量%含むことが好ましい。この光学的異方性相の割合が40容量%未満だと、得られた活性炭素繊維の強度が低下し、一方80容量%を超えると得られた活性炭素繊維の吸着性能が低下する。

光学的異方性相を40～80容量%含む、かかるブリカーサーピッチを熔融紡糸し、繊維断面を顕微

鏡で観察すると、繊維表層部は光学的等方性で、内部は光学的異方性となる。

かかるビッチ繊維を不融化、炭化、賦活化処理すると、表層部が賦活され易い非晶質のビッチであるために表層部のみが賦活化され、中心部まで、余り賦活化されることはない。

次に、得られたチョップ状の二重構造のビッチ繊維を球状化するが、この方法としては、例えば、内部に旋回気流を生じさせた円筒容器中に炭素繊維の短繊維集合体を混入し、気流とともに旋回させる方法が提案されており(特開昭62-114636号公報)、この方法を利用することができる。

次に、不融化処理は、得られた球状ビッチ繊維塊を高温で賦活化する際に、球状の繊維集合形態を維持できるように、酸化処理を行う。この処理は、酸化性の雰囲気下、150～350℃程度の温度で行う。ビッチ繊維の不融化処理は、酸化性ガス、例えば、空気、酸素、二酸化窒素などの混合ガス雰囲気中で加熱処理することにより行うことができるが、薬品による不融化処理によっても良い。

特に、本発明における球状不融化繊維塊は、構成している炭素繊維が繊維中心部に易黒鉛化性の炭素質を含むため、得られる活性炭素繊維一本一本の強度が、等方性炭素繊維から調製された活性炭素繊維の強度に比較して倍以上高い。このため、二重構造繊維から構成された本発明の球状繊維塊活性炭の強度が高く、粉化ロスが少なく、形状変化が少ない。

以上のようにして、得られた球状繊維塊活性炭は、粒状活性炭に比較して単位重量あたりの外表面積が大きく、吸着能力が大きく、吸脱着速度が速い。また、活性炭素繊維に比較して、充填層の圧力損失が少なく、しかも球形であることから作業性、ハンドリング性に優れ、あらゆる形状に充填することが可能で、かつ緻密な充填をすることができる。特に、繊維の内部に光学的異方性部分があるために、繊維の強度が高く、このため、賦活化した球状繊維塊活性炭の形状維持特性が改善されている。また、再生ロスが少なく、再生使用が容易である。さらに、高機能性を生かして、液

なお、本発明の球状繊維塊活性炭の製造方法として、前記チョップ状の二重構造のビッチ繊維を不融化後球状化し、球状不融化繊維塊を得る方法も採用できる。

得られた球状不融化繊維塊の炭化賦活化処理としては、球状繊維塊を水蒸気、二酸化炭素、酸素またはこれらを少なくとも一種以上含むガスによるガス賦活化方法を採用することができる。あるいはまた、薬品による賦活化処理を採用することもできる。

通常、ガス賦活化方法では、活性炭素繊維の特性は、賦活化処理の温度、時間等により制御することができる。ガス賦活化する場合の好ましい賦活化条件としては、賦活化温度が700～1000℃で、賦活化時間が0～480分である。しかし、要求される特性に合わせて条件を選択する必要がある。

また、賦活化装置としては、回分式、あるいは本発明では、不融化繊維が球状化されているためにハンドリング性がよいので、連続式の賦活化炉も採用することができる。

相、気相をとわず、環境浄化に使用することができる。

(実施例)

次に本発明を実施例により説明する。

実施例1

16重量%のベンゼン不溶分、痕跡量のキノリン不溶分を含む石炭系ビッチを、窒素ガス雰囲気中5mmHgの真空度、400℃の温度で熱処理して、ベンゼン不溶分を56重量%含む軟化点215℃(温度傾斜法)の全面光学的等方性ビッチを得た。

また別途、上記石炭系ビッチを水素化した後、窒素雰囲気中5mmHgの真空度、480℃で熱処理して光学的異方性ビッチとした。この光学的異方性ビッチは、ベンゼン不溶分が91重量%、キノリン不溶分が25重量%、光学的異方性分率が100容量%であった。

前述の実質的に光学的等方性ビッチ100重量部に対し、この光学的異方性ビッチ150重量部を粉碎後、熔融、混合し、ブリカーサービッチとした。このブリカーサービッチの光学的異方性分率は、

61%であった。

次いで、かかるブリカーサーピッチを0.3mmの紡糸口系の押し出し紡糸機にて、200m/minの巻取速度で溶融紡糸した。得られたピッチ繊維は、表層部は光学的等方性を示し、内部は光学的異方性を示す二重構造の繊維であった(第1図)。得られた二重構造のピッチ繊維を3mmの長さに切断し、チョップ状にした。次いで、これを円筒容器に装入し、旋回気流を生じさせながら旋回させたところ、球状のピッチ繊維塊を得ることができた。次いで、この球状ピッチ繊維塊を5℃/minで昇温し、310℃、空気流通下で、不融化处理した。

得られた球状不融化ピッチ繊維塊を回分式の炉を用いて、33%の水蒸気を含む窒素ガスを流通させながら昇温し、850℃で2時間保持することにより賦活化処理を行った。

得られた球状繊維塊活性炭を構成する活性炭素繊維は第2図に示すように、表層部はミクロポアの存在する光学的等方性相であり、内部はポアがほとんどない光学的異方性相であった。

得られた球状不融化ピッチ繊維塊を回分式の炉を用いて、33%の水蒸気を含む窒素ガスを流通させながら昇温し、850℃で2時間保持することにより賦活化処理を行った。

得られた球状繊維塊活性炭の収率は、ピッチ繊維重量に対して28%であり、比表面積(マイクロメリティクス社製、アサップ2000を用いて測定し、ラングミュア法にて解析)は1940 m²/gであった。

かかる球状繊維塊活性炭を充填した吸着カラムにトルエン蒸気を通し、吸着処理し、更に窒素ガスにて脱着処理した。吸着カラムは、内径30mmのテフロン管に当該球状繊維塊活性炭5gを充填したものをを用いた。

トルエン蒸気の吸脱着を200回繰り返すと、形状変化のため、嵩高さが1.5%減少した。

比較例1

実施例1で使用したと同じ光学的等方性ピッチを溶融紡糸し、ピッチ繊維を得た。得られたピッチ繊維は、繊維径20μmであった。これを5℃/minの速度で昇温し、310℃、空気流通下で不融化処

また、得られた球状繊維塊活性炭の収率は、ピッチ繊維重量に対して30%であり、比表面積(マイクロメリティクス社製、アサップ2000を用いて測定し、ラングミュア法にて解析)は1900 m²/gであった。

かかる球状繊維塊活性炭を充填した吸着カラムにトルエン蒸気を通し、吸着処理し、更に窒素ガスにて脱着処理した。吸着カラムは、内径30mmのテフロン管に当該球状繊維塊活性炭5gを充填したものをを用いた。

トルエン蒸気の吸脱着を200回繰り返すと、形状変化のため、嵩高さが1.0%減少した。

実施例2

実施例1で得られた二重構造のピッチ繊維を5℃/minで昇温し、310℃、空気流通下で、不融化处理した。得られた不融化繊維を3mmの長さに切断し、チョップ状にした。次いで、これを円筒容器に装入し、旋回気流を生じさせながら旋回させたところ、球状の不融化繊維を得ることができた。

理した。

得られた不融化繊維を球状化せずに、実施例1で使用したと同じ賦活化炉を用いて、33%の水蒸気を含む窒素ガスを流通させながら昇温し、850℃、2時間保持することにより、賦活化処理を行った。

得られた活性炭繊維の収率は、ピッチ繊維重量に対して28%であり、比表面積(マイクロメリティクス社製、アサップ2000を用いて測定し、ラングミュア法にて解析)は2010 m²/gであった。

かかる活性炭繊維を充填した吸着カラムにトルエン蒸気を通し、吸着処理し、更に窒素ガスにて脱着処理した。吸着カラムは、内径30mmのテフロン管に当該活性炭繊維5gを充填したものをを用いた。

トルエン蒸気の吸脱着を200回繰り返すと、形状変化のため、嵩高さが18.0%減少した。

比較例2

実施例1で使用したと同じ光学的等方性ピッチを紡糸せずに、球状化し、不融化、炭素化した。

得られた球状炭素を実施例1で使用したと同じ
賦活化炉を用いて、33%の水蒸気を含む窒素ガス
を流通しながら昇温し、850℃で、2時間保持する
ことにより、賦活化を行った。

得られた球状活性炭の収率は、球状炭素に対し
て54%であり、比表面積（マイクロメリティクス
社製、アサップ2000を用いて測定し、ラングミュ
ア法にて解析）は $950\text{m}^2/\text{g}$ であった。

かかる球状活性炭を充填した吸着カラムに、ト
ルエン蒸気を通し、吸着処理し、更に、窒素ガス
にて脱着処理した。吸着カラムは、内径30mmのテ
フロン管に、得られた球状活性炭5gを充填した
ものを用いた。

トルエン蒸気の吸脱着を200回繰り返すと、形
状変化のため、嵩高さが1.0%減少した。

（発明の効果）

以上説明してきたように、本発明の方法により、
タールピッチを原料として球状の繊維塊活性炭を
効率良く製造することができた。

しかも、本発明の球状繊維塊活性炭は、従来の

活性炭、すなわち粒状活性炭、粉末活性炭、活
性炭素繊維に比べて吸着能力が高く、吸脱着速度が
速く、ハンドリング性および形状維持特性が良く、
しかも再生使用が容易で、機能性の改良がなされ
ている。

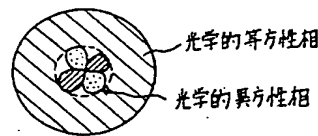
従って、かかる球状繊維塊活性炭は、高吸着能
力および広い表面積を活かして幅広い産業分野で
利用されている活性炭として、極めて優れた特性
を有し、公害防止および環境浄化の他に、食品工
業、石油産業など幅広い分野で用いることができ、
高度処理技術に不可欠なものとして、産業上極めて
有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明におけるピッチ繊維の偏光顕
微鏡（鋭敏色板、530nm付）観察下での断面図、

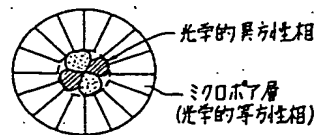
第2図は、本発明の球状繊維塊活性炭を構成す
る活性炭素繊維の偏光顕微鏡（鋭敏色板、530nm
付）観察下での断面図である。

第1図



(●:黄色, ○:青色)

第2図



(●:黄色, ○:青色)

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

D 01 F 9/145

識別記号

庁内整理番号

7199-4L

⑦発明者 角

誠 之

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内